# Zur chemischen Kenntnis der Früchte

von

# Capsicum annuum.

**Inaugural-Dissertation**

zur

**Erlangung der Doctorwürde**

der

Hohen Philosophischen Facultät

der

Königl. Friedrich-Alexander-Universität

zu **Erlangen**

vorgelegt

von

**Friedrich Pabst**

aus Hildesheim.

1892.

Buchdruckerei Gustav Schenck, Königlicher Hofbuchhändler, Berlin SW. 19, Jerusalemerstr. 50.

Seinem verehrten Lehrer und Gönner

dem Herrn Oberstabsarzt I. Cl.

**Dr. med. C. Helbig**

Ritter hoher Orden

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0114

Das Fehlen einer zuverlässigen Charakteristik des scharfen Stoffes in den Früchten von Capsicum annuum als chemisches Individuum, gab Veranlassung zu den folgenden Untersuchungen, welche beabsichtigten, eine kritische Behandlung der vorhandenen experimentellen Arbeiten über diesen Gegenstand herbeizuführen.

Über die Existenz eines Alkaloides in den Früchten von Capsicum annuum finden sich folgende Angaben in der Literatur:

Felletar[1]) kochte die Früchte von Capsicum annuum mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus und unterwarf diesen Auszug, nach dem er denselben mit Kalilauge übersättigt hatte, der Destillation. Das alkalisch reagierende Destillat dampfte er nach der Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure ein und zog den Rückstand mit Spiritus aus. Den Spiritus verdunstete er dann, nahm mit etwas Wasser auf und destillierte diese Flüssigkeit, nachdem er zuvor Kalilauge im Überschusse zugesetzt hatte. Er erhielt auf diese Weise ein Destillat von starkem, coniinähnlichem Geruche. Bei dem Ausschütteln desselben mit Äther verunglückte es ihm.

Dragendorff[2]) giebt folgendes Verfahren zur Isolierung eines Alcaloides an, nach welchem er Krystalle desselben erhalten hat. 30 Gramm Capsicumpulver kochte er mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus. Die saure Lösung behandelte er nacheinander mit Benzin, Petroläther und Chloroform. Er konstatierte dann, dafs diese Lösungsmittel der wässrigen Flüssigkeit nur ein Weichharz aber kein Alkaloid ent-

---

[1]) Wittstein, Vierteljahresschrift XVII, pag. 360.

[2]) Dragendorff. „Ermittelung von Giften."

zogen. Aus der mit Kalilauge übersättigten wässrigen Flüssigkeit aber nahm Petroläther ein nach Coniin riechendes Alcaloid auf, welches aus der Petrolätherlösung, die mit etwas Salzsäure angesäuert war, nach dem Verdunsten des Petroläthers in kleinen Krystallen von ihm erhalten werden konnte. Die wässrige Lösung dieser Krystalle gab Fällungen mit Phosphormolybdänsäure, Kaliumwismutjodid, Kaliumquecksilberjodid, Iodjodkalium und Goldchlorid. Dagegen aber wurde das Alkaloid aus seinen verdünnten Lösungen durch Platinchlorid und Gerbsäure nicht gefällt. Als einziges Unterscheidungsmerkmal dieses Alkaloids von Coniin und Nicotin giebt Draggendorff schliefslich die Verschiedenheit der einzelnen charakteristischen Krystallformen an.

Zulelzt hat sich Thresh[3]) mit der Darstellung eines Alkaloids aus den Früchten von Capsicum fastigiatum beschäftigt. Er berichtet darüber Folgendes:

100 Gramm von den Samen befreiter Früchte wurden in einem Percolator mit Benzin vollständig erschöpft. Das Benzin wurde abdestilliert und der Rückstand in Äther gelöst. Diese ätherische Lösung wurde wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt. Die vereinigten sauren Flüssigkeiten gaben Niederschläge mit Jodlösung und Phosphormolybdänsäure aber keine Fällung mit Alkalien. Ein Teil des wässrigen schwefelsäurehaltigen Auszuges wurde mit Baryumcarbonat neutralisiert, filtriert und eingedampft. Es schied auch eine beträchtliche Menge eines roten fettigen Körpers ab, der entfernt wurde. Die auf ein kleines Volum gebrachte schwefelsäurehaltige Flüssigkeit wurde nun mit Kalilauge übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt, welcher nach dem Verdunsten einen braunen, öligen, etwas nach Coniin riechenden Rückstand hinterliefs. Zum Teil in verdünnter Säure gelöst, bewirkte er Fällungen mit Jodlösung, Kaliumcadmiumjodid, Nesslerschem Reagenz und Metawolframsäure. Der Geschmack des auf diese Weise erhaltenen Produktes war sehr haftend, ekelerregend, aber nicht scharf. Thresh hat später nochmals dieselben Versuche mit einem Kilogramm Früchten angestellt, worüber er die folgenden kurzen Bemerkungen macht, nämlich dafs er der Meinung ist, dafs das coniinähnliche Alkaloid nur in sehr geringen Mengen in den Früchten von Capsicum zu existieren scheint, dafs er ein salzsaures Salz von cubischer und tetraedischer Krystallform, und ein schwefelsaures Salz von prismatischer Krystallform erhalten habe. Er drückt dann die Hoffnung aus, dafs er bei Anwendung gröfserer Mengen des Materials in den Stand gesetzt werde, weitere Untersuchungen mit diesem Alkaloide anzustellen. Merkwürdigerweise aber hat Thresh es unterlassen, obwohl er später wiederholt Gelegenheit hatte, grössere Mengen eines Extraktes von Capsium fastigiatum auf den scharfen Körper zu verarbeiten, seinen von ihm selbst erwähnten Absichten in Bezug auf dieses Alkaloid gerecht zu werden.

[3]) Pharm. Journal and Transactions No. 309 pag. 941.

Die ersten Arbeiten über den scharfen Stoff in den Früchten von Capsium annuum rühren von Braconnot und Buchheim her. Braconnot nannte das Produkt, welches er durch Ausziehen eines alkoholischen Extraktes mit Äther gewonnen hatte, Capsicin.

Buchheim beschreibt eine flüssige braunrote Substanz, die in Äther, Chloroform, Alkohol und Petroläther löslich ist, als den scharfen Körper des spanischen Pfeffers und nennt denselben Capsicol.

In letzter Zeit haben sich Thresh[1]) und A. Meyer[2]) mit der Darstellung des reinen scharfen Körpers beschäftigt.

Thresh verfuhr zunächst folgendermafsen: Gepulverte und von Samen befreite Früchte erschöpfte er mit Äther. Von den Auszügen destillierte er den Äther ab, den Rückstand, welchen er dabei erhielt löste er in alkoholischer Kalilauge, verdünnte mit Wasser, und fällt. mit Baryumchlorid. Den Niederschlag, welchen er (dabei) erhielt, wusch er mit Wasser aus und trocknete ihn dann. Nach dem Behandeln desselben mit Äther hinterliefs letzterer eine rote, ölige Flüssigkeit, die er durch Wiederholung desselben Verfahrens reinigte. Eine fernere Reinigung bewirkte Thresh durch Auflösen des erhaltenen Produktes in Mandelöl und durch Ausschütteln dieses Gemisches mit Alkohol Letzterer nimmt den scharfen Stoff vollkommen daraus auf und hinterläfst denselben nach dem Verdunsten wiederum als braunroten, fettigen Rückstand von der Konsistenz einer Harzsalbe. Diese Substanz lös sich in verdünnter Kalilauge vollkommen klar auf, und giebt mit verdünntem Ammoniak eine milchige Flüssigkeit, in welcher Tresh Krystalle des reinen Capsaicins vorfand. Thresh giebt ferner an, dafs das Capsaicin durch Auflösen des aus der Mandelölmischung erhaltenen Produktes in verdünnter Kalilauge und Fällen mit überschüssiger Ammoniumchloridlösung ebenfalls in Krystallen erhalten werden kann. Er benutzt dieses Verfahren zur weiteren Reinigung des Capsaicins Endlich gewinnt Thresh reine Capsaicinkrystalle durch Dialyse aus der konzentrierten Tinktur.

Später hat Thresh nochmals 7 Pfund Capsiumpulver angewandt, um daraus Capsaicin darzustellen. Der Gang der Darstellung ist im wesentlichen derselbe, nur wendet er statt des Mandelöls Petroleum an. Aufserdem giebt er ein weiteres Verfahren an, um das Capsaicin im „Zustande gröfster Reinheit“ zu erhalten, indem er nämlich das aus der Petroleummischung durch Alkohol erhaltene Produkt in Kalilauge löst und vermittelst Kohlensäure eine Abscheidung des Capsaicins in Krystallen bewirkt.

---

[1]) Pharm. Journal and Transactions No. 315 p. 21, 326, p. 259, No. 337 p. 473, No. 376. p. 186.

[2]) Pharmaceut. Zeitung 1889, p. 130.

Zuletzt hat Thresh 8½ Pfund alkoholisches Extrakt, welches aus 30 Pfund Cayenne-Pfeffer erhalten wurde auf Capsaicin verarbeitet. Er behandelte in diesem Falle die ganze Menge des Extraktes mit Benzin und erhielt aus diesem Benzinauszuge 2½ Pfund Rückstand, welchen er in warmem Petroleum löste. Hieraus schied sich eine feste Fettsäure ab, die er nach mehrmaligem Umkrystallisieren durch Bestimmung des Schmelzpunktes als Palmitinsäure charakterisierte. Die Petroleumlösung befreite er von der ausgeschiedenen Fettsäure und behandelte sie nach dem oben angegebenen Verfahren mit Alkohol. Aus dem Produkte, welches aus der alkoholischen Lösung resultierte, erhielt er durch Lösen in Kalilauge und Behandeln dieser Lösung mit Kohlensäure 3—4 Drachmen Capsaicin. Von diesem letzteren Produkte sagt Thresh wörtlich: „Das so erhaltene Capsaicin behielt hartnäckig eine Spur von Färbung zurück. Indessen durch Umkrystallisieren aus Äther erhielt ich eine Drachme, von der ich glaube, dafs es ganz rein war.“ Es folgen dann die Resultate einer Elementaranalyse.

Als charakteristische Eigenschaften des Capsaicins giebt Thresh folgende an: Capsaicin sublimiert bei 212° F. bezüglich 240° F. Mit dieser kann dasselbe unverändert destilliert werden. Halogene Substitutionsprodukte sind von ihm nicht erhalten worden. Oxydationsmittel greifen dasselbe heftig an, und bewirken das vollständige Verschwinden des scharfen Geschmackes. Capsaicin löst sich leicht in Alkohol, Äther, Amylalkohol, Essigäther, Benzin. Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff lösen es langsamer. In Petroleum ist es sehr schwer löslich. Ein wenig fettes Öl begünstigt indessen die Löslichkeit in Petroleum ungemein.

A. Meyer[1]) hat zur Darstellung des Capsaicins den von Thresh vorgezeichneten Weg eingeschlagen, mit dem Unterschiede indessen, dafs er nicht die ganzen Früchte in Anwendung zog, sondern nur die Placenten, worin nach ihm der scharfe Körper allein seinen Sitz hat. Meyer wandte zum Ausschütteln des Mandelölgemisches 70 Proz. Alkohol an und zum Lösen des daraus erhaltenen Produktes eine Kalilauge von 1.44 sp. Gewichte. Er erhielt eine Ausbeute von 0.84 g aus 5 kg Früchten, und aus der mit Kohlensäure gesättigten Kalilauge durch Ausziehen mit heifsem Benzin nochmals 0.21 g. Eine nähere Charakteristik des von ihm erhaltenen Körpers giebt Meyer nicht.

## I. Das Alkaloid der Früchte von Capsicum annuum.

Von dem Gesichtspunkte ausgehend, dafs flüchtige Alkaloide unter Umständen durch Destillation der Droge mit Alkalien und Wasser direkt erhalten werden können, wurde zunächst nach dieser Richtung hin der erste Versuch unternommen, indem 50 g fein gepulverte Capsicumfrüchte mit 7,5 g Kalihydrat und 250 g Wasser

[1]) Pharmaceut. Zeitung 1889, p. 130

aus einer Retorte der Destillation unterworfen wurden, und zwar wurde die Destillation so lange fortgesetzt, bis fast alles Wasser aus der Retorte überdestilliert war. Der Rückstand in der Retorte reagierte nach der Destillation noch alkalisch. Die bei der Destillation auftretenden Dämpfe wurden in Wasser geleitet, welches mit Spuren von Salzsäure ausgesäuert war, welches auch nach vollendeter Destillation noch sauer reagierte. Nach dem Eindampfen dieses Destillates auf ein kleines Volum wurden mit den gebräuchlichsten Alkaloidreagentien Reaktionen auf die Anwesenheit eines Alkaloides vorgenommen. Es zeigte sich, dafs nur Gerbsäure und Kaliumwismutjodid eine geringe Trübung in der erhaltenen Flüssigkeit hervorriefen, während mit Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure, Quecksilberjodidjodkalium, Goldchlorid und Platinchlorid Reaktionen nicht erhalten werden konnten. Auch aus der mit etwas Kalilauge schwach übersättigten Flüssigkeit nahm damit geschüttelter Äther nichts auf, was auf die Anwesenheit eines Alkaloids hätte schliefsen lassen. Da dieser Weg der Isolierung so wenig Anhaltspunkte gab, mufste derselbe als für diesen Fall ungeeignet verlassen werden. Unter den vielen Wegen, die zur Isolierung von Alkaloiden benutzt werden, wurden zunächst die folgenden beiden eingeschlagen:

100 g fein pulverisierte Capsicum-Früchte wurden mit 1 kg einer 0.5 proz. wässrigen Weinsäurelösung mehrere Stunden auf dem Dampfbade digeriert. Die Sonderung der wässrigen Flüssigkeit von dem Pulver bereitete aber wegen ihrer schleimigen Beschaffenheit und des stark aufgequollenen Pulvers ganz besondere Schwierigkeiten. Es wurde nur eine geringe Menge Flüssigkeit gewonnen, die später mit einer gröfseren, auf dieselbe Weise aus 100 g klein geschnittenen Früchten erhaltenen Ausbeute vereinigt wurde. Beide Produkte wurden auf dem Dampfbade auf ein kleines Volum eingedampft und mit einem gleichen Volum Alkohol vermischt, um die Pectin- und Eiweifsstoffe zu entfernen. Nach der Filtration wurde der Alkohol durch Abdampfen entfernt, und die Flüssigkeit dann nochmals geklärt. Sie wurde dann mit einem geringen Überschusse von Magnesiumoxyd versetzt und zu zwei Drittteilen aus einer Retorte mit der Vorsicht abdestilliert, dafs die auftretenden Dämpfe in mit Salzsäure sauer gehaltenes Wasser geleitet wurden. Das Destillat, welches durch vorsichtiges Verdampfen auf ein kleines Volum

gebracht war, reagierte mit keinem der häufiger angewandten Alkaloidreagentien. Der in der Retorte verbliebene Rückstand wurde mit einem Tropfen Kalilauge versetzt und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, welcher allerdings nach dem Verdunsten einen ganz geringen Rückstand hinterliefs. Etwas salzsäurehaltiges Wasser löste ihn sofort auf, indessen gab auch diese Lösung keine wesentlichen Anhaltspunkte für die Anwesenheit eines nicht flüchtigen Alkaloids, da nur Phosphormolybdänsäure, Kaliumwismutjodid, Quecksilberjodidjodkalium ganz unwesentliche Trübungen hervoriefen, während Jodjodkalium, Gerbsäurelösung, Goldchlorid und Platinchlorid eine Reaktion nicht erkennen liefsen.

Es wäre nun denkbar gewesen, dafs ein etwa anwesendes Alkaloid, dadurch, dafs dasselbe in den vorhandenen fetten Farbstoffen oder Harzen eingeschlossen war, der lösenden Einwirkung der wässrigen Weinsäurelösung entgegen sein könnte. In Erwägung dieses Umstandes wurden daher abermals 100 gr in Arbeit genommen. In diesem Falle wurde das Pulver in einem Kolben mit Rückfluſs-Kühler der Einwirkung von 500 gr 90% Alkohol, in welchem 2,5 gr Weinsäuse gelöst war, mehrere Stunden unterworfen. Dies Verfahren wurde nochmals mit derselben Menge Alkohol und nur 1 gr Weinsäure wiederholt. Die vereinigten Auszüge setzten in der Kälte eine beträchliche Menge eines dunkelroten Körpers ab, von dem sie durch Filtration getrennt wurden. Der Alkohol wurde zum gröfsten Teile durch Destillation, die letzten Reste durch Zufügen von Wasser auf dem Dampfbade entfernt. Nach dem Erkalten hatte sich wiederum auf dieser wässrigen sauren Lösung eine Ölschicht abgeschieden, die ebenfalls entfernt wurde. Durch wiederholte Filtration vollständig geklärt, wurde die Flüssigkeit, wie bei dem vorigen Verfahren, nach dem Übersättigen mit Magnesiumoxyd der Destillation unter den oben erwähnten Vorsichtsmafsregeln unterworfen. Allein auch dieses Destillationsprodukt lieferte wenig Anhaltspunkte für die Anwesenheit eines flüchtigen Alkaloides. Die Existenz eines solchen erschien schon jetzt fraglich, da einerseits bei den angestellten Alkaloidreaktionen kaum nennenswerte Trübungen mit Kaliumwismutjodid, Quecksilberjodidjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Jodlösung auftraten, während Gerbsäure, Goldchlorid und Platinchlorid damit in keiner Weise reagierte, anderseits Äther und Petroläther, welche mit dem

alkalisch gemachten Destillate geschüttelt waren, überhaupt keine Rückstände hinterliefsen. Bei diesem Versuche wurde auch insofern auf die Anwesenheit eines nicht flüchtigen Alkaloides Rücksicht genommen, als der nicht überdestillierte Teil der Mutterlauge sowohl in alkalischem, als auch im sauren Zustande einer Ausschüttelung mit Äther und Petroläther unterworfen wurde. Das Ausschüttelungsprodukt aus der alkalischen Flüssigkeit war äufserst gering; mit etwas salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, gab es nur geringe Trübungen mit Kaliumwismutjodid, Jodjodkalium und Phosphormolybdänsäure, aber nicht mit Gerbsäure, Quecksilberjodidjodkalium, Gold- und Platinchlorid. Der mit der sauren Flüssigkeit geschüttelte Äther und Petroläther hinterliefs überhaupt keinen sichtbaren Rückstand, ebenso gab die saure Flüssigkeit selbst mit den erwähnten Reagentien nur negative Resultate.

Da die zur Isolierung des Alkaloides bis jetzt eingeschlagenen Wege wenig befriedigende Resultate gegeben hatten, wurde schliefslich noch ein anderes Verfahren in Betracht gezogen, welches sich bei der Isolierung von Alkaloiden aus viel Fett enthaltenden Drogen besonders bewährt hatte. Danach wurde zunächst eine kleinere Quantität gepulverter Früchte mit Äther vollständig erschöpft und der Ätherauszug dann wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt. Die hierbei erhaltenen wässrigen Flüssigkeiten wurden vereinigt und nach dem Klären auf dem Dampfbade au ein kleines Volum eingedampft. Dieses Produkt gab deutliche Fällungen mit Phosphormolybdänsäure, Kaliumwismutjodid, Quecksilberjodidjodkalium, Jodjodkalium und Gerbsäurelösung, indessen nicht mit Gold- und nicht mit Platinchlorid. Um nun zu entscheiden, ob diese Reaktionen thatsächlich von einem flüchtigen Alkaloide herrührten, wurde die Mutterlauge wie bei den voraufgegangenen Versuchen mit einem Überschusse von Magnesiumoxyd destilliert. Das Destillationsprodukt, welches, was hier besonders erwähnt werden mag, nicht im mindesten scharf schmeckte, wurde nach dem Eindampfen mit den früher angewendeten Alkaloidreagentien untersucht. Es zeigte sich jetzt die überraschende Thatsache, dafs Phosphormolybdänsäure, Kaliumwismutjodid, Gerbsäure, Jodjodkalium, Quecksilberjodidjodkalium, Goldchlorid deutliche Fällungen verursachten, und zwar trat mit Quecksilberjodidjodkalium nach einigen Minuten eine deutliche Krystallbildung auf, während

mit Platinchlorid auch in diesem Falle keine Reaktion eintrat. Leider war bei diesem Versuche in Folge der geringen in Anwendung gezogenen Quantität Droge, — so wenig Ausbeute erzielt, dafs eine Ausschüttelung mit Äther aussichtslos war. Die bei der Destillation in der Retorte gebliebene geringe Menge Mutterlauge wurde in diesem Falle nochmals mit Äther ausgeschüttelt, welcher nach dem Verdunsten einen Rückstand hinterliefs, der mit etwas salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen dieselben Reaktionen wie das Destillationsprodukt gab, nur mit dem Unterschiede, dafs jetzt die Krystallbildung mit Quecksilberjodidjodkalium nicht eintrat. Hiernach mufste es erscheinen, als ob dieser Weg der Isolierung der geeigneteste war. Wenn jedoch in Betracht gezogen wurde, dafs hierbei grofse Wassermengen zur Ausschüttelung nötig waren, die durch Abdampfen wieder entfernt werden mufsten, und dafs schliefslich eine ziemlich concentrierte Salzsäure auf das etwa vorhandene Alkaloid und die übrigen mit in der Ausschüttelungsflüssigkeit befindlichen Substanzen zersetzend einwirken konnte, so war wohl zu bedenken, ob es nicht vorzuziehen sei, zur Ausschüttelung eine organische Säure anzuwenden. Man hatte zu diesem Bedenken um so mehr Berechtigung, da bei allen voraufgegangenen Versuchen, die mit weinsauren Flüssigkeiten ausgeführt werden, derartige Reaktionen, wie die bei dem letzten Versuche erzielten, nicht erhalten worden waren. Infolge dessen wurde der letzte Versuch mit einer 1% Oxalsäurelösung wiederholt. Es zeigte sich nun in der That, dafs in diesem Falle die Reaktionen bei weitem nicht in dem Mafse auftraten, wie nach dem vorigen Versuch erwartet werden konnte. Um dem Vorwurfe zu entgehen, dafs Oxalsäure nicht im Stande gewesen sei, die die Alkaloidreaktionen bedingenden Substanzen aus dem Ätherextrakte aufzunehmen, wurde das bereits mit der Oxalsäurelösung behandelte Ätherextrakt nochmals mit salzsäurehaltigem Wasser wiederholt ausgeschüttelt. Allein es zeigte sich, dafs diese jetzt erhaltenen Auszüge sich dem, bei dem vorigen Versuche erhaltenen Produkte, durchaus nicht ebenbürtig erwiesen. Es trat in diesem Falle nur eine Trübung mit Wismutjodid und Gerbsäure ein, während alle übrigen Alkaloidreagentien nur ein negatives Resultat gaben.

Nach diesen Versuchen mufste darauf verzichtet werden, das Alkaloid selbst oder in Form eines Salzes rein darzustellen, weil

die Ausbeuten zu geringe waren, und eben nur gestatteten, Reaktionen vorzunehmen, die auch je nach ihrem Auftreten oder Ausbleiben, und nach der Intensität, mit welcher sie auftraten, bis jetzt als einzige Richtschnur dienten.

Nachdem nach diesen Versuchen, wenn überhaupt ein Alkaloid zugegen war, nur das letzte Verfahren sich als erfolgreich erwiesen hatte, so sollte bei der Darstellung im gröfseren Mafsstabe hiernach verfahren werden. Es fragte sich nur, ob eine Mineralsäure oder eine organische Säure anzuwenden sei. Erfahrungsgemäfs leisten nun Oxalsäure und Weinsäure bei der Überführung eines Alkaloides aus einer ätherischen in eine wässrige Lösung fast dasselbe. Die Anwendung dieser organischen Säuren vermindert aber zugleich die Möglichkeit, dafs bei weiterer Behandlung der Laugen eine weitergehende Zersetzung, der darin vorhandenen Substanzen eintritt, eine Erfahrung, welche bereits durch die Resultate der früheren Versuche eine gewisse Bestätigung erfahren hatte.

Es wurden demgemäfs 720 gr eines ätherischen Extraktes, welches zu vor wieder in Äther gelöst wurde, wiederholt mit einer genügenden Menge einer 0,5 Proz. Oxalsäurelösung behandelt. Die Auszüge wurden nach völliger Klärung in einem Vacuumapparat bis auf ein kleines Volum eingedampft. Bei dieser Behandlung hatte sich bereits eine beträchtliche Menge eines fast schwarzen Harzes abgeschieden, welches sich merkwürdigerweise, weder durch reines, noch durch salzsäurehaltiges Wasser wieder in Lösung bringen liefs. Die Mutterlauge liefs sich durch einfache Filtration sehr gut klären, war aber ziemlich dunkel gefärbt und schmeckte sehr scharf. Da sich bei den früheren Versuchen bereits herausgestellt hatte, dafs aus saurer wässriger Lösung keine Substanzen in Äther übergingen, welche Alkaloidreaktionen gaben, so wurde die saure Flüssigkeit, um sie zu reinigen, zunächst so lange mit Äther behandelt, als dieser noch etwas daraus aufnahm. Nach freiwilliger Verdunstung hinterliefsen diese Ätherauszüge einen gelbbraunen, scharf schmeckenden Rückstand, welchem salzsäurehaltiges Wasser nichts zu entziehen vermochte, was auf die Anwesenheit eines Alkaloides hätte schliefsen lassen. Nachdem unter den angegebenen Vorsichtsmafsregeln: Extraktion der ätherischen Lösung mit einer organischen Säure, Eindampfen dieser Lauge bei möglichst niederer Temperatur im Vacuum und Ausschütteln derselben

mit Äther ein möglichst unverändertes, nicht mehr scharf schmeckendes Produkt erhalten zu sein schien, wurde dasselbe mit den, bei obigen Versuchen angewendeten Reagentien geprüft. Es zeigte sich hierbei auffallenderweise eine wesentliche Verschiedenheit in den Reaktionen, indem die Fällungen mit Jodlösung und Quecksilberjodidjodkalium vollständig ausblieben. Goldchlorid bewirkte, wie bei einzelnen der früheren Versuche, eine Fällung, die aber bedeutend rascher durch Reduktion dunkler wurde. Ebenso ging die weifse Farbe der Fällung mit Phosphormolybdänsäure sehr bald in Blau über. Auffallend erschien ferner die im Verhältnis zur Conzentration, in welcher das Alkaloid vorhanden sein mufste, geringe Fällung, die durch Gerbsäure und Kaliumwismutjodid hervorgerufen wurde. Platinchlorid reagierte ebensowenig jetzt, wie früher mit der Lauge, auch dann nicht, wenn etwas absoluter Alkohol zu Hülfe genommen wurde.

Dieses abweichende Verhalten mahnte zu besonderer Vorsicht. Es wurde daher nicht mit Kalilauge übersättigt, sondern mit Natriumbicarbonat neutralisiert und nur ein geringer Überschufs davon zugesetzt. Eine Trübung oder Fällung war hierdurch nicht eingetreten, wohl aber nahm Äther, der nun mit der Flüssigkeit geschüttelt wurde, eine violette Fluorescenz an und hinterliefs nach dem Verdunsten desselben einen ganz geringen Rückstand, der einen coniinähnlichen Geruch verbreitete. Die Ätherausschüttelungen wurden mehrfach wiederholt, bis die Lösung erschöpft war, aus welcher alsdann auch weder Petroläther noch Chloroform etwas aufzunehmen im Stande war. Es erübrigte noch, die restierende Lösung mit einer stärkeren Basis, also mit etwas Kalklauge zu versetzen und sie nacheinander mit Äther, Petroläther und Chloroform auszuschütteln. Indessen blieben diese Versuche, eine gröfsere Ausbeute zu erzielen, oder noch eine andere Base zu isolieren, ohne Erfolg. Die restierende Lösung selbst hatte durch diese Behandlung die Fähigkeit, die oben erwähnten Reaktionen zu geben, vollständig eingebüfst.

Die ätherische nach Coniin riechende Lösung wurde hierauf einmal mit reinem Wasser ausgeschüttelt, um etwa aufgenommenes Alkali zu entfernen. Bei freiwilliger Verdunstung hinterliefs ein Teil dieses Äthers einen harzigen mit dem erwähnten Geruche behafteten Rückstand, der leider auf keine Weise in krystallinischre

Form erhalten werden konnte. Um vielleicht ein krystallinisches Salz zu erhalten, wurde die ätherische Lösung mit entwässertem Kupfersulfat geschüttelt, und nach der Filtration mit einer geringen Menge trocknen Chlorwasserstoffgases angesäuert. Die hierdurch entstandene geringe Trübung war im Verlaufe einer Nacht verschwunden; es hatten sich an die Wandungen des Cylinders einige Tröpfchen angesetzt, die in Äther unlöslich schienen. Wasser nahm dieselben sofort auf und bildete damit eine farblose Lösung. Liefs man einen Teil dieser wässrigen Lösung bei gelinder Wäme oder über entwässertem Chlorkalcium verdunsten, so färbte sie sich bald gelb und hinterliefs einen braunen Rückstand. Auch in einer Kohlensäureatmosphäre gestalteten sich die Resultate nicht besser. Immerhin schien es von Interesse zu sein, wenigstens die Molekulargröfse dieses Produktes annähernd zu erfahren. Da aber ein schwer lösliches Platindoppelsalz nicht erhalten werden konnte, andererseits mit Goldchlorid eine baldige Reduktion eintrat, so blieb nur der Weg, die gebundene Salzsäure zu bestimmen, übrig. Zu diesem Zwecke wurde der Rest der Flüssigkeit in einem Liebig'schen Trockenapparate im Wasserstoffstrome bei 40—50 ° C verdunstet und nachdem das Gewicht des gelblichen Rückstandes constant geworden war, darin die Salzsäure bestimmt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat: 0,0150 des Salzes gab 0,0230 Ag Cl, welches einem Prozentgehalte von 38,66 Proz. Cl. entspricht. Das Verhältnis zwischen Säure und Basis würde sich wie 36,5 : 57 . 91 ergeben. Die Molekulargröfse der Basis würde danach ungefähr die Zahl 58 erreichen. Die Berechnung dieser Gröfsen ging jedoch von der Voraussetzung aus, dafs die Base einsäurig, und dafs die Salzbildung ohne Austritt von Wasser erfolgt sei.

## II. Der scharfe Stoff der Früchte von Capsicum annuum, das sogenannte Capsaicin.

In seiner Charakteristik des von Thresh krystallisiert erhaltenen Capsaicins finden wir unter anderem angegeben, dafs dasselbe mit Wasserdämpfen flüchtig sei. Es lag daher nichts näher, als auf dieses Verhalten des Capsaicins die einfachste Darstellungsweise zu gründen. Es wurde infolge dessen versucht, direkt aus gepulverten Früchten durch Destillation mit gespannten Wasserdämpfen, das sogenannte Capsaicin zu isolieren. Allein es zeigte sich, dafs auch

nach anhaltender Destillation kein Produkt überging, welches auch nur im geringsten Mafse einen scharfen Geschmack wahrnehmen liefs. Es war zunächst nicht abzusehen, aus welchem Grunde sich das Capsaicin, welches doch als solches in den Früchten von Capsicum annuum vorkommen soll, anders verhielt, als Thresh von dem reinen krystallinischen angegeben hatte. Es bleibt indessen Thatsache, dafs das sogenannte Capsaicin auf diese einfache Weise aus den Früchten nicht ohne Weiteres gewonnen werden kann.

Die Versuche, welche bei der Isolierung eines Alkaloides ausgeführt wurden, hatten schon zur Genüge gezeigt, dafs auch eine verdünnte Säure nicht imstande sei, eine vollständige Extraction der Früchte an dem scharfen Körper zu bewerkstelligen, was, wenn das sogenannte Capsaicin einen basischen Charakter hat, immerhin möglich gewesen wäre. Der Einwirkung stark alkalischer, wässeriger Flüssigkeiten sollte dasselbe wegen ihres energischen Eingreifens von vornherein nicht ausgesetzt werden. Es kam hinzu, dafs bei der Isolierung des scharfen Stoffes auch die Begleiter desselben eine besondere Berücksichtigung finden sollten, weswegen darauf Bedacht zu nehmen war, eine möglichst vollständige Extraktion der Früchte zu erzielen. Nach wiederholten Versuchen mit den verschiedensten, in der organischen Chemie gebräuchlichen Losungsmitteln, erwies sich Äther als bestes und einfachstes Extraktionsmittel. Äther lieferte die gröfste Ausbeute an Extrakt, und durch denselben war es möglich, die Früchte in kurzer Zeit ihres scharfen Geschmackes vollständig zu berauben. Die Bestrebungen, durch geeignete Lösungsmittel eine Trennung dieses Extraktes zu erzielen, blieben zunächst ohne Erfolg, da sich dasselbe in allen Lösungsmitteln, aufser in 90 Proz. Alkohol vollständig klar löste. Dieses Verhalten des ätherischen Extraktes 90 Proz. Alkohol gegenüber wurde, da bei einem Versuche der alkoholische Auszug ebenfalls einen öligen, augenscheinlich noch aus den verschiedensten Stoffen bestehenden Rückstand zurückliefs, vorerst unberücksichtigt gelassen.

Das Verhalten des scharfen Stoffes gegen verdünnte Säuren war insofern bekannt, als dafs dieselben nur geringe Spuren davon aufnahmen, die mehr in den Flüssigkeiten suspendiert als gelöst schienen. Es war auch in der That nicht möglich, ein Ätherextrakt damit an seinem scharfen Geschmack zu erschöpfen. Es mufste daher zunächst das Verhalten des Ätherextraktes gegen Alkalien in das Be-

reich der Betrachtungen gezogen werden, wobei Ammoniak zunächst nicht mit berücksichtigt werden sollte. Das Ätherextrakt löste sich in konzentrierter Natron- und Kalilauge vollständig klar auf und blieb auch bei starker Verdünnung fast gänzlich klar. Ebenso verhielt es sich alkoholischer Kali- und Natronlauge gegenüber. In beiden Fällen war ein Verschwinden oder ein schwächeres Auftreten des scharfen Geschmackes nicht zu bemerken. Selbst eine wiederholte Behandlung mit alkoholischer Kalilauge, die so ausgeführt wurde, dafs der auf dem Dampfbade verdunstete Alkohol jeweilig wieder ersetzt wurde, schien ohne Einwirkung auf den scharfen Geschmack zu bleiben. Es resultierte wenigstens bei dieser Behandlung ein äufserst scharf schmeckendes Produkt, das in Wasser noch immer klar löslich war. Um hieraus das freie Ätzkali zu eliminieren wurde die erhaltene Seife in Wasser gelöst und mit Kohlensäure mehrere Stunden behandelt. Hierdurch war die vorher klare Lösung vollständig trübe geworden; ohne indessen auf diese Ausscheidung Rücksicht zu nehmen, wurde sie mit reinem Quarzsand vollständig ausgetrocknet. Der Rückstand wurde mit Äther extrahiert, welches beim Verdunsten einen dunkelroten, öligen, sehr scharf schmeckenden Rückstand hinterliefs, der in allen Lösungsmitteln löslich war. Bei wiederholten Versuchen, die Seife mit andern Lösungsmitteln zu behandeln, zeigte es sich, dafs Äther das beste Extraktionsmittel war. Aceton und Chloroform nahmen einen Teil der Seifen mit auf, während Petroläther und Schwefelkohlenstoff sich nicht so wirksam erwiesen. Da nun zunächst die fixen Ätzalkalien eine tiefer gehende Veränderung des scharfen Stoffes nicht zu bewirken schienen, wurden Seifen des Ätherextraktes mit dem überschüssig zugesetzten Alkali, d. h. ohne vor dem Troknen Kohlensäure einzuleiten, eingetrocknet und bei verschiedenen Versuchen mit verschiedenen Mitteln extrahiert. In diesem Falle war es nicht möglich, der Seife mit irgend einem Lösungsmittel den scharfen Körper vollständig zu entziehen. Äther hinterliefs zwar einen dunkelroten Rückstand, der aber bei weitem nicht den ausgeprägten scharfen Geschmack hatte, wie dann, wenn vor dem Eintrocknen der Seife Kohlensäure eingeleitet wurde. Aus absolutem Äther umkrystallisiert, lieferte dieser Rückstand dunkelrote, wohl ausgeprägte Krystalle, die zwar etwas scharf schmeckten, aber nicht den scharfen Körper selbst darzustellen schienen. Es darf hier nicht unerwähnt bleiben, dafs bei der Verseifung das Äther-

extrakt, wie es durch Extraktion der Früchte erhalten war, direkt verwendet wurde, und dafs diese hier auftretenden krystallinischen Abscheidungen, wie später unter „Farbstoff" gezeigt werden soll, teils diesem als Zersetzungsprodukt, teils einem andern cholesterinartigen Körper zu entstammen scheinen. Dieser letzte Versuch wurde unternommen in der Erwägung des Umstandes, dafs vielleicht die Kohlensäure imstande sei, aus der Seifenlösung Stoffe säureähnlichen Charakters abzuscheiden, welche bei der Extraktion der Seifen mit Äther den scharfen Körper verunreinigten. Es zeigte sich aber durch diesen Versuch, dafs es gerade der scharfe Stoff selbst zu sein schien, welcher aus der Seifenlösung durch Kohlensäure abgeschieden wurde.

Da aber wohl angenommen werden mufste, dafs die bei der Verseifung angewandte alkoholische Kalilauge, wenn auch nicht auf den scharfen Körper selbst, so doch auf gewisse andere Körper in dem ätherischen Extrakte eine zersetzende Wirkung ausüben mufste, und da durch diese Verseifung keineswegs Produkte erhalten wurden, die einen einheitlichen Körper darzustellen schienen, so mufste nunmehr das Verhalten des ätherischen Extraktes 90 Proz. Alkohol gegenüber bei der Isolierung in Anwendung gezogen werden. Noch besser als 90 Proz. Alkohol war Methylalkohol. Es gelang nämlich hiermit das ätherische Extrakt von seinem scharfen Stoffe durch wiederholtes Ausschütteln vollkommen zu befreien, während eine dunkelrote, bei auffallendem Lichte schwarze, harzige Masse zurückblieb. Die Lösung in Methylalkohol war indessen keineswegs farblos, sondern ebenfalls tief dunkelrot gefärbt; sie hinterliefs nach der Destillation des Methylalkohols ein dunkles, in dünnen Schichten rot durchscheinendes Öl, das den scharfen Geschmack im ausgeprägtesten Mafse besafs. Dieses aus dem Methylalkohol erhaltene Produkt enthielt augenscheinlich den scharfen Körper in einem konzentrierterem Zustande als das anfängliche Ätherextrakt. Thresh führt bei seiner Charakteristik des sogenannten Capsaicins unter anderem an, dafs dasselbe bei 212 bezüglich 240° F. zu sublimiren begänne. Auf Grund dieser Angabe mufste es möglich sein, unter vermindertem Drucke, dasselbe bei viel niedriger liegender Temperatur zur Sublimation zu bringen, vorausgesetzt, das Capsaicin in dem Zustande in den Früchten vorkommt, in welchem Thresh es erhalten hat. Der Versuch, der mit ungefähr 20 g des aus Methylalkohol erhaltenen Produktes aus einer

kleiner in einem Ölbade befindlichen Retorte unter vermindertem Drucke vorgenommen wurde, zeigte zwar, dafs in der That bei 160° C. eine ölige Flüssigkeit destillierte, die schon im Retortenhalse fest zu werden begann. Nachdem die Destillation 12 Stunden unter den angeführten Bedingungen unterhalten war, wurde dieselbe unterbrochen. Es befand sich in dem Retortenhalse ungefähr ein Gramm Substanz, die in Äther gelöst zur Krystallisation beiseite gestellt wurde. Der Rückstand in der Retorte wurde einer näheren Untersuchung unterzogen, nachdem festgestellt war, dafs eine höhere Temperatur, ohne eine Zersetzung befürchten zu müssen, nicht angewandt werden durfte. Die Untersuchung des Rückstandes ergab, dafs derselbe den scharfen Köper noch in grofser Menge enthielt. Das Destillationsprodukt aber, welches allerdings etwas scharf schmeckte, schien zum gröfsten Teile aus Fettsäuren zu bestehen, die bei der Destillation ein wenig des scharfen Körpers mit übergerissen zu haben schienen.

Da dieser Sublimationsversuch keineswegs ein günstiges Resultat lieferte, aber das aus dem Methylalkoholauszuge erhaltene Produkt sicher kein einheitlicher Körper war, ferner dasselbe in allen Lösungsmitteln gleich löslich war, und endlich auch Krystallisationsversuche aus den verschiedensten Flüssigkeiten und unter Anwendung starker Kältegrade nicht zum Ziele führten, mufsten nochmals die Versuche auf dem Wege der Verseifung weitergeführt werden. Allein die Resultate, die unter Berücksichtigung der Dauer der Verseifung, wie der im Verhältnisse zu dem Extrakte angewendeten Menge des Ätzkalis erhalten wurden, waren von denjenigen durch nichts unterschieden, die bei der Verseifung des ursprünglichen Ätherextraktes auftraten. Die Thatsache indessen, dafs bei dem Sublimationsversuche feste Fettsäuren überdestillierten, gab zu bedenken, ob dieselben nicht im freien Zustande in dem Methylalkoholauszuge enthalten waren. War dies der Fall, so mufste derselbe mit Baryt und Bleisalzen reagieren. Die Vermutung fand sich bestätigt, und zwar war das Ergebnis um so günstiger, als sich konstatieren liefs, dafs die Abscheidung des Bleisalzes in der Kälte fast quantitativ erfolgte, und ohne den scharfen Körper irgendwie in Mitleidenschaft zu ziehen. Für die Anwesenheit von freien Fettsäuren sprachen auch die Ergebnisse, die bei den Verseifungsversuchen des aus Methylalkohol erhaltenen Produktes mit Baryumhydroxyd und Magnesiumoxyd erhalten waren.

Die bei diesen Versuchen erhaltenen, von dem scharfen Körper befreiten Seifen wurden gelegentlich ebenfalls einer orientierenden Untersuchung unterzogen. Nachdem die Frage, ob flüchtige Fettsäuren darin enthalten seien, verneint werden mufste, vielmehr die Anwesenheit nicht flüchtiger Fettsäuren konstatiert war, blieb noch die Frage offen, ob nicht Glieder der Ölsäurereihe in dem Gemische vorhanden seien. Die Untersuchung stützte sich auf die Fähigkeit der Glieder der Ölsäurereihe, in Äther lösliche Bleisalze zu bilden. Das Resultat, welches dabei erhalten wurde, müfste diese Frage bejahen.

Auf Grund dieser orientierenden Versuche wurden nunmehr 750 g ätherisches Capsicumextrakt in Arbeit genommen. Der vollkommenen Beseitigung des Äthers folgte unmittelbar die wiederholte Extraktion des ätherischen Extraktes mit Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur. Die erste Extraktionsflüssigkeit war tief dunkelrot gefärbt, die zweite, dritte und vierte hatte eine immermehr abnehmende Farbenintensität. Der fünfte Auszug schmeckte noch etwas brennend, war aber am wenigsten gefärbt. Der Rückstand, welcher, wie später dargethan wird, fast nur den reinen Farbstoff repräsentierte, schmeckte nur noch im geringen Grade brennend. Die Menge desselben betrug ungefähr 50—60 Proc. des ganzen Extraktes. Dieses Verhalten des Methylalkohols dem ätherischen Extrakte gegenüber, nämlich, dafs der erste Auszug so ungemein gefärbt war, während die folgenden immermehr an Farbenintensität abnahmen, schien darauf hinzudeuten, da entweder ein anderer für sich rot gefärbter Körper von dem Methylalkohole aufgenommen wurde, oder dafs die Löslichkeit des Farbstoffes durch die Anwesenheit des scharfen Körpers, der Fettsäuren oder noch unbekannter Stoffe eine besondere Unterstützung erfuhr.

Von den vereinigten Auszügen wurde die gröfste Menge des Methylalkohols durch Destillation entfernt. Aus der konzentrierten Lösung wurden unter Eiskühlung vermittelst einer Lösung von essigsaurem Blei in Methylalkohol die freien Fettsäuren vollständig ausgefällt. Es wurde zur Fällung der Fettsäuren um deswillen ein Bleisalz gewählt, weil sich aus den orientierenden Vorversuchen ergeben hatte, dafs Olsäure in dem Extrakte zugegen war, und weil bei einer etwaigen Untersuchung der Fettsäuren die Bleisalze eine Trennung der Ölsäure von den übrigen Fettsäuren direkt ermöglichten. Die Bleisalze der Fettsäuren wurden von der Mutterlauge

durch Filtration getrennt und mit kaltem Methylalkohol ausgewaschen. Die Mutterlauge selbst war aber durch überschüssig zugesetztes Bleiacetat stark verunreinigt, welches sich leicht durch eine wässerige Lösung von Ammonsulfat vollständig entfernen liefs. Es wurde dabei so viel Wasser angewandt, dafs der Methylalkohol vollständig davon aufgenommen wurde, während der scharfe Stoff mit seinen Begleitern sich unlöslich abschied. Aus diesem Gemisch mufste Äther alles, was sich auf das angewandte ätherische Extrakt bezog, aufnehmen. Auch der gröfste Teil der aus dem Bleiacetate stammenden Essigsäure war in dem Äther enthalten. Um letztere, welche bei den folgenden Untersuchungen immerhin störend wirken konnte, zu entfernen, wurde der Äther wiederum abdestilliert und der Rückstand mit destilliertem Wasser einige Male ausgeschüttelt. Das auf diese Weise erhaltene Produkt zeigte ein durch Ausscheidung eines festen Körpers bewirktes körniges Ansehen. Besondere Versuche zeigten, dafs sich derselbe durch Aceton leicht trennen liefs. Eine geringe Menge davon nahm das rote Öl mit Leichtigkeit auf, während de feste Körper selbst ungelöst blieb. Eine vollständige Abscheidung konnnte indessen erst dadurch erreicht werden, dafs das Gemisch einige Tage der Winterkälte ausgesetzt wurde. Der ausgeschiedene Körper wurde durch Filtration getrennt und mit wenig Aceton abgewaschen. Die Acetonlösung hinterliefs nun einen Rückstand, der in Äther, Chloroform, Äthylalkohol, Methylalkohol, Eisessig, Benzol, Schwefelkohlenstoff und kalter wässriger Kalilauge leicht löslich war. Die Lösung in Kalilauge war klar und vertrug jegliche Verdünnung mit Wasser ohne Veränderung. Kalter Petroläther indessen löste diesen Körper nur teilweise. Der Versuch, auf dieses Verhalten eine weitere Trennung zu gründen, mufste, weil kein befriedigendes Resultat erhalten werden konnte, aufgegeben werden.

Die Löslichkeit in allen bekannteren Lösungsmitteln, sowie die Schwerlöslichkeit in Petroläther liefs eine weitere Trennung auf diese einfache Weise nicht zu. Das säureähnliche Verhalten indessen den fixen Alkalien gegenüber legte den Gedanken nahe, dafs, wenn der Körper ein Gemisch sei, es möglich wäre, ähnlich wie bei den festen Fettsäuren durch fraktionierte Fällung einer mit Kalilauge bewirkten wässerigen Lösung mittelst Baryumacetats eine weitere Trennung herbeizuführen. Allein die bei diesem mit einer kleineren Menge ausgeführten Versuche erhaltenen verschiedenen Fraktionen

gaben nach dem Zerlegen mit verdünnter Schwefelsäure einander in chemischer und physikalischer Hinsicht völlig gleiche Flüssigkeiten, die sich auch von der zur Fällung benutzten in keiner Weise unterschieden.

Freie feste Fettsäuren konnten nicht mehr zugegen sein, da eine konzentrierte alkoholische Lösung weder mit Baryum — noch mit Bleiacetat reagierte. Die Anwesenheit freier flüchtiger Fettsäuren war ebenfals ausgeschlossen, wie aus einem Destillationsversuche hervorging. Aber auch Ester flüchtiger und fester Fettsäuren waren in dem Körper nicht enthalten, da einerseits nach der Verseifung keine der erwähnten Säuren, andererseits weder Glycerin noch andere höhere Alkohole nachzuweisen waren. Da es aber trotzdem noch geboten schien, diese Substanz nicht als einheitlichen Körper zu betrachten, und da es denkbar war, dafs die freien Fettsäuren und der inzwischen zur Abscheidung gelangte feste Körper bei dem ersten Sublimationsversuche störend in den Weg getreten seien, wurde zu einem erneuten Sublimationsversuche eine gröfsere Menge des vorhandenen Körpers verwandt. Der Versuch wurde wieder aus einer in einem Ölbade befindlichen Retorte mit Vorlage unter stark vermindertem Drucke vorgenommen. Nachdem der Inhalt des Ölbades 6 Stunden auf einer Temperatur von 150 –160° C. gehalten worden war, befanden sich in der Vorlage ungefähr 2 g einer wässerigen und einer öligen Flüssigkeit, wovon keine von beiden einen scharfen Geschmack besafs. Als die Destillation nachliefs, wurde die Hitze auf 240—260° C. gesteigert, bei welcher Temperatur abermals eine ölige, durchaus nicht scharf schmeckende Flüssigkeit destillierte. Bei 270—290° gingen schwere empyreumatisch riechende Dämpfe über, der Rückstand in der Retorte blähte sich auf und fing an zu verkohlen, weshalb die Destillation unterbrochen wurde. Der Retorteninhalt war sehr beträchtlich, jedoch gänzlich verändert. Seinen scharfen Geschmack hatte er vollständig verloren.

Die Methoden der Isolierung des sogenannten Capsaicins, welche Thresh und A. Meyer benutzten, in Anwendung zu ziehen, war bis jetzt vermieden worden, weil beide eine äufserst geringe Ausbeute erzielt hatten. Da es aber nicht unmöglich schien, dafs nach Beseitigung des Farbstoffes, der freien Fettsäuren und eines bis jetzt unbekannten festen Körpers auf demselben Wege eine bessere Ausbeute zu erzielen sei, so sollte jetzt das Verfahren beider Autoren

eine besondere Berücksichtigung erfahren. Es wurde daher eine kleinere Menge des scharfen Körpers in verdünnter Kalilauge gelöst und in diese Lösung Kohlensäure eingeleitet. Anfänglich blieb die Flüssigkeit vollständig klar, nach erfolgter Sättigung aber war sie vollständig trübe geworden. Eine Filtration war nicht zulässig, sie wurde zum Absetzenlassen beiseite gestellt. Am andern Tage war die Flüssigkeit vollständig klar geworden und auf ihrer Oberfläche befand sich ein dickes, rotes Öl, welches keine Spur von Krystallisationsvermögen zeigte. Dieser Weg, das sogenannte Capsaicin in Krystallen zu gewinnen, war nicht genau derselbe, welchen Thresh und Meyer einschlugen, da bei der vorherigen Reinigung ein scheinbar wesentliches Moment aufser Acht gelassen war: nämlich das Lösen des roten Öles in Mandelöl und die Extraktion der Mischung mit Alkohol. Die Ansicht also, dafs ein verhältnismäfsig ebeno reiner Körper, wie ihn Thresh und Meyer aus dem Mandelölgemisch und Alkohol erhalten hatten, in Anwendung gezogen sei, schien durch dieses negative Resultat widerlegt. Es drängte sich daher die Überzeugung auf, dafs die Reinigung durch Mandelöl und Alkohol nicht zu umgehen sei. Thresh giebt kein genaues Mengenverhältnis an, mit welchem er arbeitete. Meyer aber berichtet, dafs er 20 g Ätherextrakt in 40 g Mandelöl gelöst habe, und dafs er dieses Gemisch mit 70 Proz. Alkohol extrahiert habe. Bei einem erneuten Versuche wurde das von Meyer angegebene Mengenverhältnis und der Prozentgehalt des Alkohols genau beobachtet. Zuerst machte sich die Thatsache bemerkbar, dafs die in dem Mandelöl gelöste Substanz diesem durch 70 Proz. Alkohol fast vollständig wieder entzogen werden konnte. Alsdann konnte nur konstatiert werden, dass auch in diesem Falle die in Kalilauge gelöste Substanz aus derselben durch Kohlensäure fast vollständig als rote, amorphe, flüssige Masse wieder abgeschieden werden konnte. Selbst eine mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens und ein monatelanges Stehenlassen brachte kein besseres Ergebnis. Auch aus Alkohol und Äther schied sich das auf diese Weise erhaltene Produkt in keiner Weise krystallinisch ab. Die Vermutung, dafs beide Autoren die Kohlensäure nicht bis zur vollkommenen Sättigung der Kalilauge eingeleitet hatten, lag nahe. Ein Versuch, der nach dieser Richtung hin ausgeführt wurde, lieferte leider kein besseres Resultat. Es erübrigte noch den von Thresh eingeschlagenen Weg, nämlich mit Hülfe von Ammonium-

chlorid aus einer alkalischen Lösung das sogenannte Capsaicin krystallinisch zu erhalten, in Anwendung zu bringen. Die Hoffnungen, welche sich hieran knüpften, aber fanden ebenso wenig ihre Erfüllung wie bei dem vorigen von Thresh und Meyer zugleich angewendeten Verfahren.

Da nun auf keinem der oben beschriebenen Wege der scharfe Stoff anders als ein roter, amorpher, halbflüssiger Körper erhalten werden konnte, da weder durch Aluminiumhydroxyd, noch durch Bleihydroxyd in alkoholischer Lösung, auch nicht durch Tierkohle, aufser unter grofsem Verluste eine Entfärbung möglich war, da ferner die Frage, ob Stickstoff darin enthalten sei, verneint werden mufste, so schien es interessant, zu erfahren, in welchem Verhältnisse die übrigen Elemente darin vorkamen. Die Analyse des aus Kalilauge durch Kohlensäure erhaltenen bei 60 ° im Wasserstoffstrome getrockneten Körpers lieferte folgende Zahlen:

1) 0,1330 Substanz lieferten 0,1310 $H_2O$ und 0,3552 $CO_2$.
2) 0,1368 Substanz lieferten 0,1310 $H_2O$ und 0,3658 $CO_2$.

| | | I. | II. |
|---|---|---|---|
| also in Proz.: | H | 10.94. | 10.70. |
| | C | 72.84. | 72.92. |

Auf das säureähnliche Verhalten, d. h. auf die Analyse einiger Salze eine annähernde Bestimmung der Molekulargröfse gründen zu können, schien nicht unmöglich, wenn man von der Voraussetzung ausging, dafs der Körper einheitlicher Natur sei. Es wurde daher der Versuch gemacht, die Baryt-, Blei- und Kupferverbindungen, welche durch Fällen einer wässrigen fast neutralen Lösung des Körpers in Kalilauge mit Blei-, Baryum- und Kupfer-Acetat dargestellt wurden, zu analysieren. Erwähnt mufs jedoch werden, dafs die trocknen wohl ausgewaschenen Verbindungen vor der Analyse durch Lösen in Äther und Filtration dieser Lösung gereinigt wurden. Das Blei, das Kupfer und der Baryt wurden in diesen Verbindungen nach dem Verfahren, wie es bei der Analyse der festen Fettsäuren angewendet wird, bestimmt. Die Untersuchung hatte folgendes Ergebnis:

Barytsalz: 0,4876 Substanz gab. 0,1336 $BaSO_4$.
Bleisalz: 0,7724 Substanz gab. 0,2530 $PbSO_4$.

Berechnet man nun aus dieser prozentischen Zusammensetzung der Baryt- und Bleiverbindung die Molekulargrösse einer einba-

sischen Säure, so ergiebt sich für das Barytsalz die Zahl 357 und für das Bleisalz die Zahl 359.

Die Analyse der Kupferverbindung ergab ein von diesen Zahlen erheblich abweichendes Resultat. Ebenso können die Zahlen 357 und 359 leider mit den Gröfsen, die durch die Elementaranalyse derselben Säure erhalten wurden, nicht in Einklang gebracht werden, so dafs die Aufstellung einer Formel bisher unmöglich scheint.

## III. Die freien Fettsäuren der Frucht.

Schon bei der Darstellung des scharfen Körpers wurde der Anwesenheit freier Fettsäuren in den Früchten von Capsicum annuum Erwähnung gethan. Sie schienen mit dem scharfen Körper innig gemengt zu sein; es war aus diesem Grunde schon interessant zu erfahren, was für Säuren als Begleiter des scharfen Stoffes in dem aus dem methylalkoholischem Auszuge mittelst Bleiacetat bewirkten Niederschlage enthalten seien. Bei der Untersuchung desselben brauchten die flüchtigen Fettsäuren keine Berücksichtigung zu erfahren, weil die Vorversuche bereits die Abwesenheit derselben bewiesen hatten. Dagegen war durch dieselben aber wahrscheinlich gemacht, dafs Ölsäure in dem Niederschlage enthalten sei. Um dieselbe von den übrigen Fettsäuren zu trennen, wurde der Bleiniederschlag wiederholt mit Äther in der Wärme extrahiert. Aus dieser ätherischen Lösung wurde die freie Ölsäure durch Salzsäure abgeschieden; nachdem sie noch durch Auflösen in Kalilauge, Aussalzen mit Chlornatrium und Zerlegen der Seife mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt war, wurde dieselbe in ihr Barytsalz über. geführt. In einem Theile derselben wurde der Baryt bestimmt; die Analyse gab folgendes Resultat:

0.02760 angewandte Substanz gab 0,0915 $BaSO_4$.

Auf ölsaures Baryum berechnet sich
der Gehalt an Baryum auf . . . . . 19.59 Proz.,
gefunden . . . . . 19.49 Proz.

Aus einem andern Teile des Barytsalzes wurde die freie Säure abgeschieden, welche durch wenig salpetrige Säure in die feste Elaidinsäure übergeführt werden konnte.

Durch die Löslichkeit des Bleisalzes in Äther, durch die Analyse des Barytsalzes und durch die Überführbarkeit in die feste isomere Elaidinsäure schien diese Säure hinlänglich charakterisiert, um mit der Ölsäure indentifiziert werden zu können.

Die Bleisalze der übrigen Fettsäuren wurden mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Das auf diese Weise erhaltene Produkt war ziemlich unrein. Die Säure mufste durch Überführen in ihr Kalisalz, Aussalzen mit Chlornatrium und Zerlegen der Seifen mit verdünnter Schwefelsäure erst wiederholt gereinigt werden. Ihre alkoholische Lösung wurde mit Tierkohle entfärbt. Sie hinterliefs beim Verdunsten eine krystallinische Masse, welche bei 45° C. schmolz. Eine kleine Menge davon in das Barytsalz übergeführt, gab bei der Bestimmung des Baryums in dem Salze folgenden Wert:

Baryumsalz: 0,2246 gaben 0,0786 Ba $SO_4$, in Proz.: 20,61 Proz.

Nach dieser orientierenden Analyse konnte eine Säure von 16, 17 oder 18 Kohlenstoffatomen vorliegen; allein ihr niedriger Schmelzpunkt war mit keiner in Einklang zu bringen. Obwohl der Versuch durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol, eine Trennung verschiedener Säuren herbeizuführen, mifslungen war, weil keine konstanten Schmelzpunkte erhalten werden konnten, so deutete dennoch das Mifsverhältnifs, welches zwischen dem Schmelzpunkte und dem Gehalte des Barytsalzes an Baryum obwaltete, darauf hin, dafs hier noch ein Gemisch vorlag. Es wurde daher zur weiteren Trennung der Säuren das Verfahren der fraktionierten Fällung mit Baryumacetat eingeschlagen. Die alkoholische Lösung wurde mit Ammoniak neutralisiert und daraus fünf Fraktionen abgeschieden.

I. Fraktion.

Analyse des Barytsalzes:

a) 0,3942 Salz gab 0,1316 $BaSO_4$

b) 0,4701 Salz gab 0,1546 $BaSO_4$.

19,62 Proz. Ba. 19,33 Proz. Ba.

Der Schmelzpunkt dieser Säure lag bei 69° C,

II. Fraktion,

Analyse des Barytsalzes:

0.0980 Salz gab 0,0321 $BaSO_4$ Proz.: 20,27 Ba.

Der Schmelzpunkt lag bei 55° C.

III. Fraktion.

Analyse des Barytsalzes:

0,4038 Salz gab 0,1452 $BaSO_4$, Proz: 21,11 Ba.

Der Schmelzpunkt lag bei 62° C.

IV. Fraktion.

Der Schmelzpunkt lag bei 61,5° C.

V. Fraktion.

Analyse des Barytsalzes:

0.2266 Salz gab 0,0810 Ba $SO_4$, Proz.: 21,01 Ba.

Der Schmelzpunkt lag bei 62,5° C.

Für Stearinsäure berechnet sich der Prozentgehalt an Ba. auf 19.48, für Palmitinsäure auf 21,17.

Wenn wir hiernach den Prozentgehalt der verschiedenen Fraktionen an Baryum mit dem für Stearinsäure und Palmitinsäure berechneten vergleichen und diesen mit der für die freien Säuren gefundenen Schmelzpunkten in Beziehung bringen, so ergiebt sich: dafs die erste Fraktion das Barytsalz der Stearinsäure darstellt. Die zweite Fraktion ist augenscheinlich ein Gemisch der Baryumsalze der Stearinsäure und der aus den folgenden Fraktionen sich ergebenden Säure. Die dritte, vierte und fünfte Fraktion repräsentieren das Barytsalz der Palmitinsäure. Von der vierten Fraktion wurde nur der Schmelzpunkt bestimmt.

Wie ebenfalls bei der Darstellung des scharfen Stoffes bereits erwähnt wurde, hatte sich aus der methylalkoholischen Lösung derselben, nach Beseitigung der freien Fettsäuren ein fester, krystallinischer Körper abgeschieden, dessen vollkommene Trennung von dem scharfen Körper erst durch Aceton gelang. Die Reinigung dieses Körpers wurde leicht durch wiederholtes Umkrystallisieren desselben aus siedendem Eisessig erreicht. Er stellte so eine wachsähnliche, perlmutterglänzende, schneeweifse Masse dar.

Die Analyse desselben hatte folgendes Resultat:

0,1202 Substanz gaben $CO_2$ 0,3190 u. $H_2O$ 0,1220.

also C 72,37 Proz.
H 12,10 Proz.

Dieser Körper löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe auf; Chloroform, welches mit der Lösung geschüttelt wurde, nahm dieselbe Farbe an. Bei auffallendem Lichte zeigte sowohl die Schwefelsäure, wie das Chloroform schön grüne Fluorescenz. Wurde das Chloroform in eine Porzellanschale gegossen, so trat zunächst eine blaue Färbung auf, welche dann in eine grüne und schliefslich in eine grüngelbe überging. Die Reaktion ist charakteristisch für Cholesterin. Allein das abweichende Resultat der Elementaranalyse und der bei weitem höher liegende Schmelzpunkt, welcher bei dem vorliegenden Körper bei 270° C. gefunden wurde,

und welcher für Cholesterin sich bei 145° C. angegeben findet, gestatten nicht, ihn ohne weiteres mit Cholesterin zu identifizieren. Die charakteristische Reaction erlaubt aber die Annahme, daſs in demselben ein Ester des Cholesterins vielleicht vorliegen dürfte. Eine eingehende Untersuchung dieses Körpers hat bis jetzt auch wegen der geringen Ausbeute noch nicht stattfinden können.

## IV. Der Farbstoff der Frucht.

Auch dieser Farbstoff ist gelegentlich der Beschreibung der Darstellung des scharfen Körpers bereits erwähnt worden. Er ist in Methyl und Äthylalkohol fast unlöslich, und bildet daher den Hauptbestandteil des Rückstandes, der bei der Extraktion des ätherischen Extraktes durch Methylalkohol resultierte. Immerhin ist aber auch der scharfe Körper stets rot gefärbt, und da es in der vorliegenden Arbeit nicht gelungen ist, den scharfen Körper vollständig farblos zu erhalten, so schien es interessant zu erfahren, ob der innige Begleiter des scharfen Körpers, der die rote Farbe desselben bedingt, mit dem übrigen in den Früchten vorkommenden Farbstoffe identisch sei; eine Thatsache, die aus dem völlig gleichen, weiter unten angegebenen optischen Verhalten geschlossen werden darf. Zu gleicher Zeit muſste aber auch die Frage interessant erscheinen, ob dieser Farbstoff sich in chemischer und physikalischer Beziehung andern in Blüten und Früchten vorkommenden roten Farbstoffen, speziell dem Carotin, anreihte.

Auf Grund bereits von anderer Seite voraufgegangener Arbeiten, sollte daher auch der Farbstoff der Früchte von Capsicum annuum eine chemische und eine damit verbundene optische Untersuchung erfahren. Die chemische Untersuchung stützt sich auf die Erkennung der bei der Verseifung auftretenden Produkte; die optische Untersuchung auf die vor und nach der Verseifung auftretenden Lagen der Absorptionsstreifen und Absorptionsbänder im Spektrum.

Die Verseifung des Farbstoffes geschah mit 20 prozentiger alkoholischer Kalilauge. Aus der trocknen Seife lieſs sich ein Teil des roten Farbstoffes nnd ein schön krystallisierender Alkohol, der sich durch die Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure und Chloroform als ein Cholesterin zu erkennen gab, abscheiden. Desgleichen wurde durch Zerlegen der Seifen mit verdünnter Schwefelsäure das Vor

handensein von Fettsäuren nachgewiesen. Eine nähere Charakteristik des Alkohols sowohl, als eine Trennung der Fettsäuren ist bis jetzt nicht ausgeführt worden.

Die optische Untersuchung des Farbstoffes fand mit einer einprozentigen ätherischen Lösung statt. Die ätherischen Lösungen des scharfen Körpers und des nach der Verseifung auftretenden Farbstoffes konnten wegen der Anwesenheit anderer Substanzen nicht gewichtsprozentisch hergestellt werden. Um aber einen annähernd gleichen Wert zu bekommen, wurden beide Lösungen auf gleiche Farbenintensität mit der zuerst erwähnten einprozentigen Lösung angestellt. Der Farbstoff zeigte ein Absorptionsband und einen Absorptionsstreifen. Das erstere dehnte sich über das ganze Violett und Blau aus und ragte bis ins Grün hinein, so dafs sämtliche Strahlen des Spektrums bis zu $\lambda$ 580 $\mu\mu$[1]) absorbiert waren Der Absorptionsstreifen befindet sich im Rot, und die Mitte desselben befindet sich bei $\lambda$ 652 $\mu\mu$.

Ein ganz gleiches Verhalten zeigte der scharfe Körper. Sein Absorptionsstreifen liegt ebenfalls bei $\lambda$ 652 $\mu\mu$, sein Absorptionsband ragt aber vor bis $\lambda$ 570 $\mu\mu$.

Anders verhält sich der Farbstoff, wie er nach der Verseifung erhalten wurde. Der Absorptionsstreifen im Rot tritt nicht mehr auf, während das Absorptionsband desselben ebenfalls bis $\lambda$ 580 $\mu\mu$ reicht.

Die gleiche Lage des Absorptionsstreifens bei $\lambda$ 652 $\mu\mu$ für den Farbstoff sowohl, wie für den scharfen Stoff gestatten die Annahme, dafs der innige Begleiter des scharfen Stoffes, welcher dessen rote Farbe bedingt, mit dem übrigen in den Früchten vorkommenden Farbstoffe indentificiert werden darf. Wenngleich die Lage des Absorptionsstreifens des vorliegenden Farbstoffes nun um ein geringes von dem abweicht, welchen andere rote Farbstoffe von Blüten und Früchten, die unter dem Namen Carotin zusammengefafst werden, gaben, so erlaubt diese Thatsache doch nicht, ihn mit diesem Carotin als vollständig identisch zu bezeichnen. Indessen sprechen die bei der Verseifung auftretenden Produkte und das Verschwinden des Absorptionsstreifens nach der Verseifung einerseits für eine nahe Verwandtschaft mit dem Carotin; andererseits findet dadurch die Be-

[1]) Nach Angstroem.

hauptung, dafs die Farbstoffe der Blüten und Früchte Cholesterinester der Fettsäuren seien, eine neue Stütze.

Das Auftreten eines höheren Alkoholes bei der Verseifung des Farbstoffes ist soeben erwähnt worden. Ob dieser allein mit den ebenfalls bei der Verseifung auftretenden Säuren in dem Farbstoffe enthalten ist, oder ob noch andere niedrigere Alkohole, speziell das Glycerin in demselben vorkommen, mufste von besonderem Interesse sein. Deshalb wurden die bei der Verseifung des Farbstoffes und bei der Abscheidung der Fettsäuren sich ergebenden wässrigen Mutterlaugen speziell auf Glycerin nach bekannten Methoden untersucht. Es traten indessen trotz einer wiederholten Reinigung durch eine Äther-Alkoholmischung noch immer so unreine Produkte auf, welche einen unzweifelhaften Nachweis des Glycerins ungemein erschwerten, dafs schliefslich eine Reinigung durch Destillation unter vermindertem Drucke aus einem Luftbade vorgenommen werden mufste. Das Destillationsprodukt, welches allerdings nur aus einigen Tropfen bestand, gab aber nunmehr sowohl durch die Kupfer- als auch durch die Acroleïnreaction unzweifelhaften Aufschlufs über die Anwesenheit des Glycerins. Es mufs indessen besonders darauf hingewiesen werden, dafs die Menge des Glycerins im Verhältnisse zu der in Arbeit genommenen Menge des zu untersuchenden Körpers eine äufserst geringe war. Aus den im Obigen niedergelegten Resultaten dürfte als besonders beachtenswert hervorgehoben werden:

1. Alkaloid. Der alkaloidartige Körper, welcher bei der Untersuchung der Früchte von Capsicum annuum in Spuren auftritt, ist nicht als normaler Bestandteil der Früchte zu betrachten, sondern ist ein Zersetzungsprodukt, welches mehr oder weniger beim Lagern der Früchte oder auch während der Einwirkung der verschiedenen chemischen Agentien entsteht.

2. Der scharfschmeckende Stoff, das sogenannte „Capsaicin“ charakterisiert sich in seinem Verhalten gegen Alkalien, alkalische Erden und gegen Salze anderer Metalle als eine amorphe Säure, (Harzsäure) welche mit einem roten Farbstoffe innig gemischt ist. Wenngleich eine Beseitigung dieses Farbstoffes weder durch Tierkohle noch durch andere Hülfsmittel erreicht werden konnte, so mufs doch vorerst unentschieden bleiben, ob die Moleceln der Säure in einem chemischen Zusammenhange mit demselben stehen, oder ob

die rote Farbe nur einer gelegentlichen Beimengung des in grofser Menge in den Früchten vorhandenen Farbstoffes zuzuschreiben ist.

3. Die Frucht enthält mit dem scharfen Stoffe innig gemengt freie Fettsäuren, die als Oelsaure, Stearinsäure und Palimtinsäure charakterisiert wurden.

4. Farbstoff. Obschon der rote Farbstoff mit der als Carotin bezeichneten Verbindung nicht vollständig identifiziert werden konnte, so sprach doch das Resultat, welches bei der Verseifung desselben erzielt wurde, für die bereits früher aufgestellte Behauptung, dafs die Farbstoffe der Blüten und Früchte als Cholesterinester der Fettsäuren, anzusprechen sind.

Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium „für angewandte Chemie“ der Universität Erlangen ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Professor Dr. A. Hilger, gestatte ich mir an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen für die mir bei meinen Arbeiten bereitwilligst gewährte Unterstützung und Teilnahme.